

جامعة شعيب الدكالي
كلية العلوم



SUJET DES EXAMEN

Smc3

من البحار ندي النجاح

www.facebook.com/succes.club

www.clubnajah.blogspot.com

2ème Edition

2014/2015

Epreuve de Chimie Organique Générale
Durée (1h30')

Exercice 1

L'analyse élémentaire d'un composé organique a donné les pourcentages suivants :

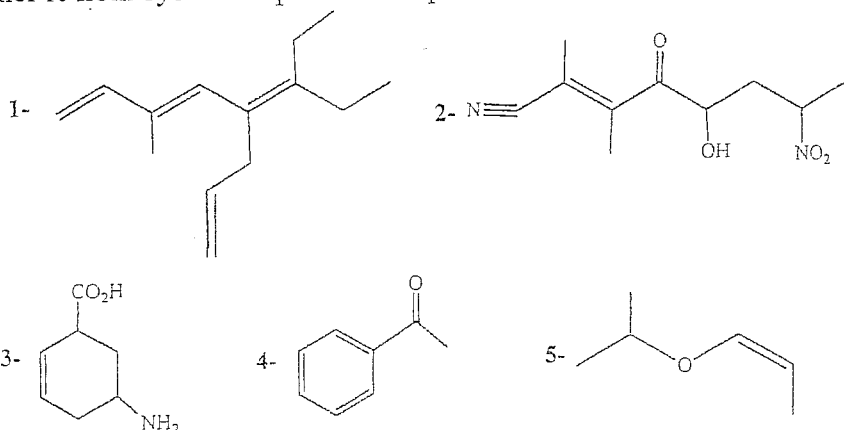
$$\% C = 65,75 \quad \% H = 15,07 \quad \% N = 19,18$$

Sachant que la masse molaire de ce composé est $M = 73 \text{ g/mol}$

- Déterminer la formule brute de ce composé.
- Ecrire quatre isomères de chaîne et deux isomères de position correspondant à cette formule brute.

Exercice 2

Donner le nom systématique des composés suivants :



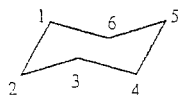
CLUB M. JAH
UCD-FS-ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

Exercice 3

Considérons le **cis-1-tertiobutyl-4-méthylcyclohexane**

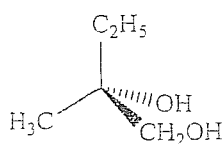
- Représenter les différents conformères en perspective et en Newman
- Quelle est la conformation la plus stable

NB : pour la représentation de Newman, on regardera la molécule suivant les liaisons 1-6 et 3-4 indiquées sur le squelette suivant :

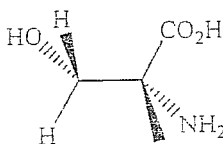


Exercice 4

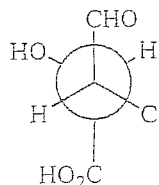
- Donner la représentation de Fischer des composés suivants :



(a)



(b)



(c)

- déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques des trois composés
- Donner le nom systématique de chacun de ces stéréoisomères

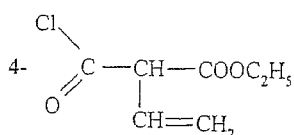
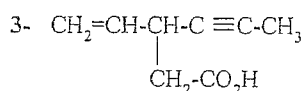
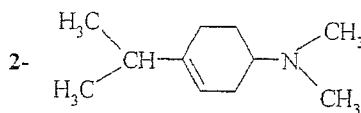
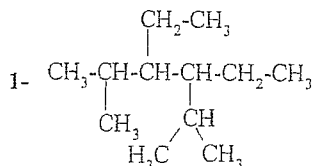
Nom et prénom :

CNE :

Numéro d'examen :

Session de rattrapage
Epreuve de chimie organique générale
(Durée 1H30')

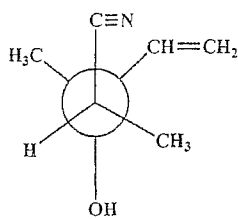
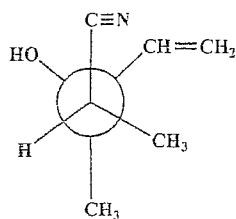
I/ Nommer les composés suivants selon la nomenclature officielle.



CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRESIDENT

- 1-
2-
3-
4-

II/ Soient les deux projections de Newman du composé A :



1- Donner le nom systématique du composé A.

.....

2- Donner les représentations de Cram (projective) des stéréoisomères I et II

	Stéréoisomère I	Stéréoisomère II
Projective		

- 3- Représenter selon Fischer les stéréoisomères **I** et **II** en précisant la configuration absolue de chaque carbone asymétrique.

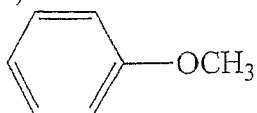
Fischer		
Configurations		

- 4- Quelle est la relation stéréochimique qui existe entre **I** et **II** ?
-

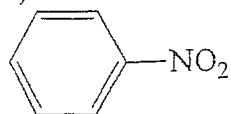
- 5- Le mélange constitué de 50% de **I** et 50% de **II** est-il optiquement actif ? justifier votre réponse.
-

III/ 1- Ecrire les formes mésomères limites des composés suivants :

a)



b)



- 2- Attribuer les pKa (4,5 ; 4,2 et 3,45) aux acides suivants. Justifier votre réponse.

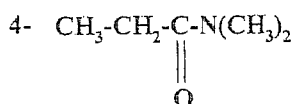
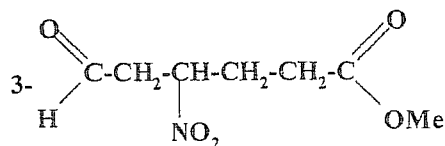
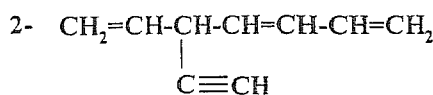
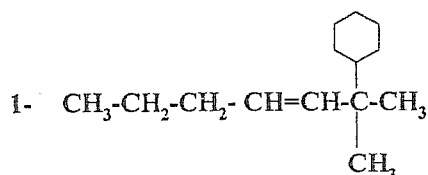
pKa			
justification			

Examen de Chimie Organique Générale
(Durée 1H30mn)

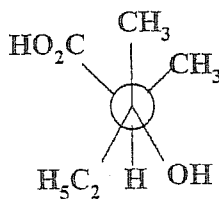
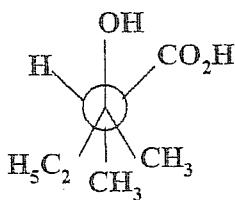
I/ La combustion de 100 mg d'un composé (A) donne 266,6 mg de dioxyde de carbone, 118,2mg d'eau et 11,3 ml d'azote. Dans les conditions normales de pression et de température, une mole de (A) a une densité de vapeur égale à 3,41.

- 1- Déterminer la formule brute de (A) en justifiant votre réponse.
- 2- Soient A_1 , A_2 et A_3 trois isomères non cycliques de (A) et possédant tous une **fonction amine primaire**. Sachant que A_1 possède deux carbones asymétriques ; A_2 possède un seul carbone asymétrique et A_3 ne possède pas de carbone asymétrique, donner la formule semi-développée et le nom de A_1 , A_2 et A_3 .

II/ Donner le nom systématique des composés suivants :



III/ Soient les deux isomères d'une molécule (X)



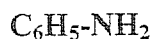
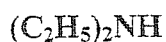
- 1- Donner la formule semi-développée et le nom systématique de (X).
- 2- Représenter en projective et selon Fischer les isomères I et II en précisant la configuration de chaque carbone asymétrique.
- 3- Un mélange de 50% de I et 50% de II est-il optiquement actif ? justifier votre réponse.

IV/ 1- Ecrire les formes mésomères des composés suivants :

a- Le benzaldéhyde

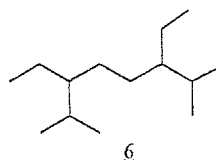
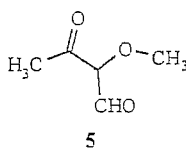
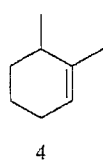
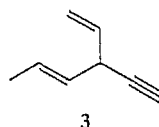
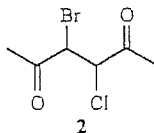
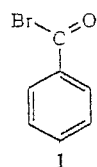
b- l'aniline.

- 2- Classer en justifiant votre réponse les molécules suivantes par ordre de basicité croissante :

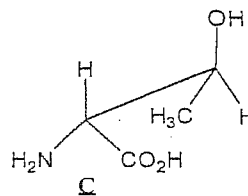
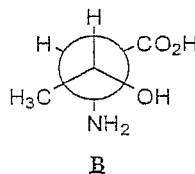
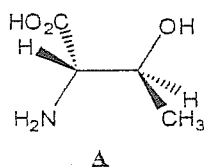


Examen de Chimie Organique Générale (Durée 1H30)

I) Donner le nom systématique des composés suivants en recopiant leurs structures sur votre copie:



II) On donne les trois structures A, B et C suivantes:



*CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRESIDENT

- 1°) Représenter les structures A et C en Newman.
- 2°) Représenter les 3 structures A, B et C en Fischer.
- 3°) a) Donner, en justifiant votre réponse, le classement des substituants pour chaque carbone asymétrique pour la structure A.
b) En déduire, en justifiant votre réponse, les configurations absolues des carbones asymétriques pour les structures A, B et C.
- 4°) Attribuer les configurations "érythro" et "thréo" pour les 3 structures. Justifier.
- 5°) Attribuer la configuration "D" et "L" pour les 3 structures. Justifier.
- 6°) a) A, B et C sont-ils des stéréoisomères? Justifier;
b) Donner la relation qui lie (A,B); (A,C) et (B,C).

III) La combustion de 482 mg d'une substance organique S ne contenant que du carbone, Hydrogène et du Chlore, a donné les résultats suivants:

Masse de CO₂ = 917 mg

Masse de H₂O = 422 mg

- 1°) Calculer la composition centésimale de S, en déduire la formule brute générale.
- 2°) Sachant qu'un échantillon de S pesant 0,22 g dissout dans 20 g d'acide acétique (K=3870°.g) provoque un abaissement cryoscopique de 0,46°C.
a) Calculer la masse molaire de S.
b) En déduire la formule brute exacte de S.
- 3°) Ecrire, en les nommant, tous les isomères possibles de S.
- 4°) Sous forme d'un tableau, classer ces isomères selon leurs types.

Epreuve de Chimie Organique Descriptive
(Durée 1H30')

I- Le 2-chloro-2-méthylpropane A est traité par une solution de soude pour donner un mélange de deux composés organiques B et C ayant pour formules respectivement $C_4H_{10}O$ et C_4H_8 .

1°) Ecrire la réaction globale en indiquant les formules semi-développées des produits B et C formés.

2°) a) Quel est le type de mécanisme de formation de B? Justifier votre réponse.

b) Détailler le mécanisme de formation de B.

3°) a) Quel est le type de mécanisme de formation de C? Justifier votre réponse.

b) Détailler le mécanisme de formation de C.

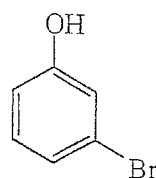
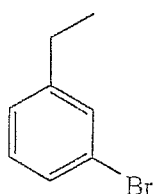
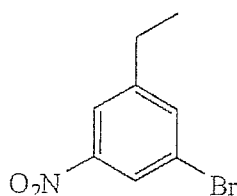
CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

II- On fait réagir le benzène A avec le chlorure d'éthanoyle en présence d'un catalyseur $AlCl_3$; on obtient le composé B. La réduction du composé B par $LiAlH_4$ permet d'obtenir C qui par une réaction de déshydratation donne l'hydrocarbure D.

1°) Donner les structures des composés B, C et D.

2°) Détailler le mécanisme de formation de B en indiquant l'étape déterminante de la réaction.

3°) A partir du benzène comme produit de départ et d'autres réactifs, proposer une méthode de synthèse des produits suivants :



III- 1°) A partir du propan-2-one comme produit de départ et d'autres réactifs, proposer une méthode de synthèse des composés suivants :

a) $(CH_3)_2CH-OH$

d) $CH_3-CH_2-CH_3$

b) $CH_3-CH_2-CH_2-OH$

e) $CH_3-C(OH)_2-CH_3$

c) $(CH_3)_2C=N-OH$

f) $CH_3-C(Cl)_2-CH_3$

2°) Détailler le mécanisme de formation du composé (e) : $CH_3-C(OH)_2-CH_3$.

Examen de l'élément de module :
Chimie Minérale descriptive
(Durée : 1h30. Documents interdits)

*CLUB NAJAD
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

- I/ 1°) Donner la configuration électronique de la couche de valence pour les alcalins et pour les halogènes.
- 2°) Comment évoluent le caractère réducteur de métaux alcalins et le caractère oxydant des halogènes, de bas en haut ? Pour quelle(s) raison(s) ?
- 3°) a) Comment peut-on préparer du sodium métallique et du chlore gazeux à partir du chlorure de sodium NaCl ?
b) Ecrire les équations des réactions qui ont lieu.
- II/ 1°) Le phosphore blanc réagit avec l'oxygène pour donner soit un oxyde où le phosphore est au degré d'oxydation +III soit un oxyde où il est au degré +V.
a) Ecrire la réaction de formation et donner la formule développée de chacun des deux oxydes, ainsi que leur représentation de Lewis.
b) Donner la réaction avec l'eau de chaque oxyde et le nom de l'acide formé.
- 2°) a) Equilibrer la réaction de déshydratation de l'acide nitrique par l'anhydride phosphorique.
b) Comment appelle-t-on l'oxyde d'azote formé ?
- III/ 1°) a) Ecrire les symboles des éléments de transition du huitième groupe et de la première période.
b) Donner le nom et la configuration électronique de la couche de valence de chacun d'entre eux, à l'état stable.
c) Quel nom donne-t-on à ce groupe et pourquoi ?
- 2°) a) Le mercure a pour numéro atomique $Z = 80$. Il appartient à la même colonne que le Zinc (Zn, $Z = 30$). Ecrire la configuration électronique de Zn et Hg.
b) On connaît l'ion mercurique Hg^{2+} et l'ion mercureux Hg_2^{2+} .
Donner la configuration électronique de l'ion mercurique. On n'a pas pu observer l'ion Hg^+ . Proposer une interprétation pour l'existence de Hg_2^{2+} .

T.S.V.P.

c) Le mercure se prépare exclusivement à partir de HgS par grillage à l'air vers 700 °C, sous pression atmosphérique, écrire l'équation de cette réaction.

d) Il est possible de le fixer dans une solution de chlorure mercurique pour former le calomel.

Ecrire l'équation de la réaction et indiquer le nom donné à ce type de réaction.

e) Comparer ce grillage à celui réalisé sur la blende ZnS lors de la préparation par métallurgie thermique du zinc. Quelle est la différence fondamentale ?

IV/ 1°) a) Quelle est la configuration électronique externe des éléments du bloc f ?

b) Quel est leur nom ?

2°) a) Quel est le degré d'oxydation le plus courant des lanthanides ?

b) Quels éléments font exception, et quels sont les deux degrés d'oxydation correspondants ? Donner la configuration de leurs électrons de valence, à l'état fondamental.

c) Que signifie la « contraction lanthanidique » ?

3°) a) Quel est le nom des terres rares de la 7^{ème} série du tableau périodique ?

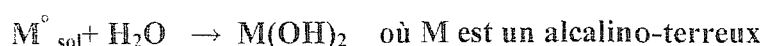
b) Dans quels minerais les trouve-t-on ?

c) Quel nom donne-t-on aux composés correspondants ?

Examen de rattrapage de l'élément de module :
Chimie Minérale descriptive
(Durée : 1h30. Documents interdits)

I/ 1°) Comment évolue l'électronégativité des éléments de la famille des alcalino-terreux, de haut en bas dans la colonne ?

2°) On considère la réaction suivante



- a) De quel type de réaction s'agit-il? Equilibrer cette réaction.
b) Pourquoi le béryllium (Z=4) ne réagit-il pas ?

3°) a) Ecrire l'équation de la réaction du calcium (Z=20) avec l'eau.

- b) La calcination de la solution obtenue donne CaO(s), la chaux vive. Mise en contact avec de l'eau, la chaux vive donne la chaux éteinte. Ecrire les réactions qui ont lieu. De quel type est la deuxième réaction ?

II/ 1°) Le carbone à l'état solide existe sous deux variétés allotropiques structurales :

- a) Comment appelle-t-on chacune de ces deux variétés ?
b) Quelle différence existe-t-il entre les deux, du point de vue de la structure cristalline?
c) De quel type de solide s'agit-il dans chacun des cas (isolant, métallique, ou autre à préciser) ?

2°) a) Expliquer l'action de F₂ sur les autres ions X⁻ (X : halogène). Comment appelle-t-on ce type de réaction ? Pourquoi n'existe-t-il pas d'action de X₂ sur F⁻ (Z(F) = 9).

- b) Quels sont les degrés d'oxydation possibles du fluor et des autres halogènes ? Justifier.
c) Citer les noms des oxydes de chlore que vous connaissez, en indiquant dans chaque cas, le degré d'oxydation du chlore (Z = 17) et la représentation de Lewis.
d) Donner les équations de réaction de chacun des oxydes ci-dessus avec l'eau et le nom des produits formés.

TSVP

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

III/ 1°) a) Donner la configuration électronique externe des éléments de transition de la première série et leur degré d'oxydation le plus courant.

b) Comment évolue le degré d'oxydation maximal le long de la série ? Pourquoi ?

c) Quel est le degré d'oxydation maximal atteint dans le bloc d et pour quel élément ?

2°) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'obtention d'un oxyde de type M_xO_y à partir d'un métal M et de dioxygène :

a) Avec Mn ($Z = 25$) aux degrés d'oxydation : +II, +III, +IV et +VII.

b) Avec le fer ($Z = 26$) dans ses degrés d'oxydation les plus courants.

IV/ 1°) Quelle est la configuration électronique externe des terres rares ?

2°) a) Quel est le degré d'oxydation le plus courant des lanthanides ?

b) Deux éléments font exception, quels sont les deux degrés d'oxydation correspondants ? Donner les configurations électroniques externes respectives.

c) Que signifie la contraction lanthanidique ?

3°) a) Quel est le nom des terres rares de la 2^{ème} série ?

b) Dans quels minerais les trouve-t-on ? Jusqu'à quel numéro atomique et pour quelle raison ?

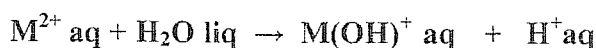
c) L'uranium est extrait à partir d'un minerai riche en U_3O_8 . UO_2 est obtenu par réduction de U_3O_8 par CO. UO_3 représente un troisième oxyde de l'uranium. Donner les degrés d'oxydation de l'uranium dans les trois oxydes ci-dessus et proposer un procédé de séparation du dioxyde de thorium amphotère, et du trioxyde d'uranium.

Examen de rattrapage de l'élément de module :
Chimie Minérale descriptive
(Durée : 1h30. Documents interdits)

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRESIDENT

- I/ 1°) a) Les oxydes de métaux alcalins sont-ils basiques, acides ou neutres ?
b) Donner un exemple et écrire la réaction avec l'eau.

- 2°) Pour les ions alcalino-terreux, on remarque, de haut en bas dans la colonne, une diminution de la constante de la réaction :



- a) De quel type de réaction s'agit-il ?
b) Pourquoi la constante de réaction évolue-t-elle ainsi ?

- II) 1°) a) Expliquer la raison pour laquelle ni CO_2 ni SO_2 ne donnent des dimères, alors que NO_2 dimérise. ($Z(C) = 6$; $Z(N) = 7$; $Z(O) = 8$. $Z(S) = 16$)
b) Donner la structure de Lewis de N_2O_5 .
c) Quel est le degré d'oxydation de l'azote, dans ce composé ?

- 2°) a) Quel produit donne l'hydrolyse de N_2O_5 ?
b) Ecrire et équilibrer la réaction de déshydratation de l'acide nitrique par l'anhydride phosphorique.
c) Comment appelle-t-on l'oxyde d'azote formé ?

- 3°) a) L'oxygène est-il l'élément le plus abondant :
-dans la croûte terrestre ?
-dans l'air ?
b) Sous quelle forme se présente-t-il dans chacun des cas ?
c) Quelles sont ses deux formes moléculaires simples ?

- 4°) a) Comment évolue le caractère ionique ou covalent des oxydes de non-métaux ?
b) Sont-ils acides, basiques ou neutres ?
c) Donner un exemple et écrire la réaction avec l'eau.

TSVP

III) 1°) On considère le silicium Si ($Z = 14$), le germanium Ge ($Z = 32$), le chrome Cr ($Z = 24$) et le cuivre Cu ($Z = 29$).

- A quel bloc du tableau périodique appartient chacun d'entre eux ?
- Quelle différence existe-t-il entre les deux premiers éléments et les deux autres, du point de vue de la conductivité électrique? Pourquoi ?

2°) Le mercure appartient à la sixième période et à la colonne 12 du tableau périodique, il est obtenu par grillage de HgS à l'air vers $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Donner la configuration électronique de sa couche de valence et indiquer à quel type d'éléments il appartient.
- Ecrire l'équation de la réaction de son obtention.
- Quels sont ses degrés d'oxydation possibles ? Donner un exemple dans chaque cas.

3°) a) Le minerai de la blende contient aussi HgS. Lors du grillage, le mercure métallique est sous forme de vapeur. Il est fixé dans une solution de chlorure mercurique pour former le calomel. Quelle est la réaction qui a lieu ?

- Comment appelle-t-on ce type de réaction ?
- Le chlorure mercurieux est oxydé par le dichlore afin de régénérer, en solution aqueuse, le chlorure mercurique. Ecrire l'équation de la réaction.

IV/La configuration électronique de la couche externe de l'uranium ($Z = 92$), à l'état fondamental, est $7s^2 5f^3 6d^1$.

1°) a) Dans quel bloc du tableau périodique se trouve-t-il ? Quel nom donne-t-on à ce bloc ?

- Est-ce un métal ou un non-métal ? Justifier.
- Pourquoi son degré d'oxydation le plus courant est-il le degré VI ?

2°) La pechblende est un minerai d'uranium comportant de l'oxyde d'uranium U(VI) et de l'oxyde d'uranium U(IV) :

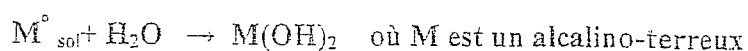
- Ecrire la formule chimique de ces oxydes.
- Quelle est la formule chimique du minerai sachant qu'il est composé de 2 entités d'oxyde d'uranium U(VI) pour une entité d'oxyde d'uranium U(IV) ?
- Pour dissoudre ce minerai en solution aqueuse, faut-il utiliser H_2SO_4 concentré ou NaOH concentré ?

-Justifier et écrire l'équation de la réaction, sachant qu'on obtient l'ion uranyle UO_2^{2+} .

Examen de l'élément de module :
Chimie Minérale descriptive
(Durée : 1h30. Documents interdits)

I/ 1°) Comment évolue l'électronégativité des éléments de la famille des alcalino-terreux, de haut en bas dans la colonne ?

2°) On considère la réaction suivante



a) De quel type de réaction s'agit-il? Equilibrer cette réaction.

b) Pourquoi le béryllium (Z=4) ne réagit-il pas ?

3°) a) Ecrire l'équation de la réaction du calcium (Z=20) avec l'eau.

b) La calcination de la solution obtenue donne CaO(s), la chaux vive. Mise en contact avec de l'eau, la chaux vive donne la chaux éteinte. Ecrire les réactions qui ont lieu. De quel type est la deuxième réaction ?

II/ 1°) Le carbone à l'état solide existe sous deux variétés allotropiques structurales :

a) Comment appelle-t-on chacune de ces deux variétés ?

b) Quelle différence existe-t-il entre les deux, du point de vue de la conductivité électronique? Pourquoi ?

2°) Le phosphore blanc réagit avec l'oxygène pour donner soit un oxyde où le phosphore est au degré d'oxydation +III soit un oxyde où il est au degré +V. (Z(P) = 15).

a) Ecrire la réaction de formation et donner la formule développée de chacun des deux oxydes.

b) Donner la réaction avec l'eau de chaque oxyde et le nom de l'acide formé.

3°) a) Expliquer l'action de F₂ sur les autres ions X⁻ (X : halogène). Comment appelle-t-on ce type de réaction ? Pourquoi n'existe-t-il pas d'action de X₂ sur F⁻? (Z(F) = 9).

b) Quels sont les degrés d'oxydation possibles du fluor et des autres halogènes ? Justifier.

TSVP

*CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRESIDENT

III/ 1°) a) Donner la configuration électronique externe des éléments de transition de la première série et leur degré d'oxydation le plus courant.

b) Comment évolue le degré d'oxydation maximal le long de la série ? Pourquoi ?

c) Quel est le degré d'oxydation maximal atteint dans le bloc d et pour quel élément ?

2°) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'obtention d'un oxyde de type M_xO_y à partir d'un métal M et de dioxygène :

a) Avec Mn ($Z = 25$) aux degrés d'oxydation : +II, +III, +IV et +VII.

b) Avec le fer ($Z = 26$) dans ses degrés d'oxydation les plus courants.

IV/ 1°) Quelle est la configuration électronique externe des terres rares ?

2°) a) Quel est le degré d'oxydation le plus courant des lanthanides ?

b) Deux éléments font exception, quels sont les deux degrés d'oxydation correspondants ? Donner les configurations électroniques externes respectives.

c) Que signifie la contraction lanthanidique ?

3°) a) Quel est le nom des terres rares de la 2^{ème} série ?

b) Dans quels minerais les trouve-t-on ? Jusqu'à quel numéro atomique et pour quelle raison ?

c) L'uranium est extrait à partir d'un minerai riche en U_3O_8 . UO_2 est obtenu par réduction de U_3O_8 par CO. UO_3 représente un troisième oxyde de l'uranium. Donner les degrés d'oxydation de l'uranium dans les trois oxydes ci-dessus et proposer un procédé de séparation du dioxyde de thorium amphotère, et du trioxyde d'uranium.

Examen de rattrapage de l'élément de module :
Chimie Minérale descriptive
(Durée : 1h30. Documents interdits)

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRESIDENT

- 1) 1) Quelle est la configuration électronique externe des halogènes ?
2) La réaction entre le dihydrogène et un dihalogène permet d'obtenir, en phase gazeuse, un halogénure d'hydrogène HX.
a) Ecrire l'équation de la réaction.
b) Déterminer le transfert de charge, pour chaque halogénure, en utilisant les données suivantes :

	HF	HCl	HBr	HI
d(HX) pm	92	127	141	160
μ (Debye)	1,74	1,07	0,79	0,38

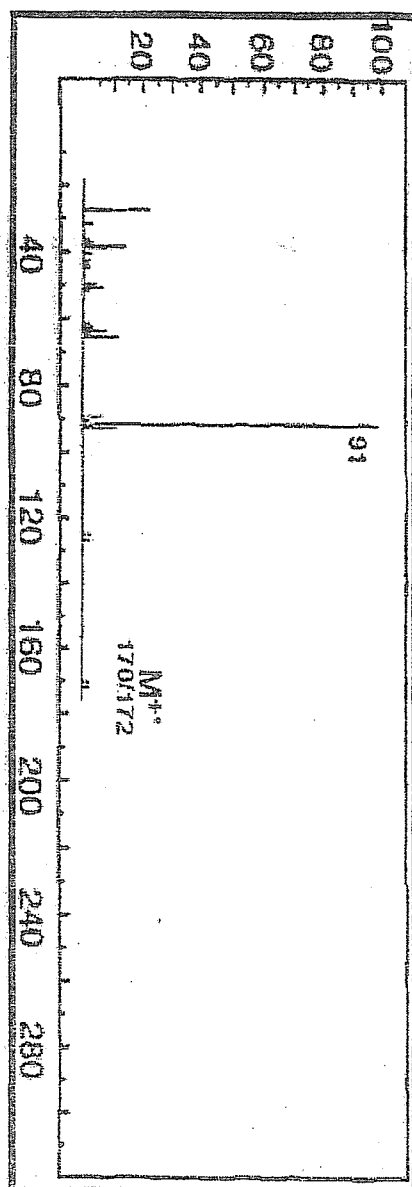
- c) Classer par ordre croissant la charge portée par l'hydrogène et expliquer son évolution.

Données : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Cb.m}$, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Cb}$

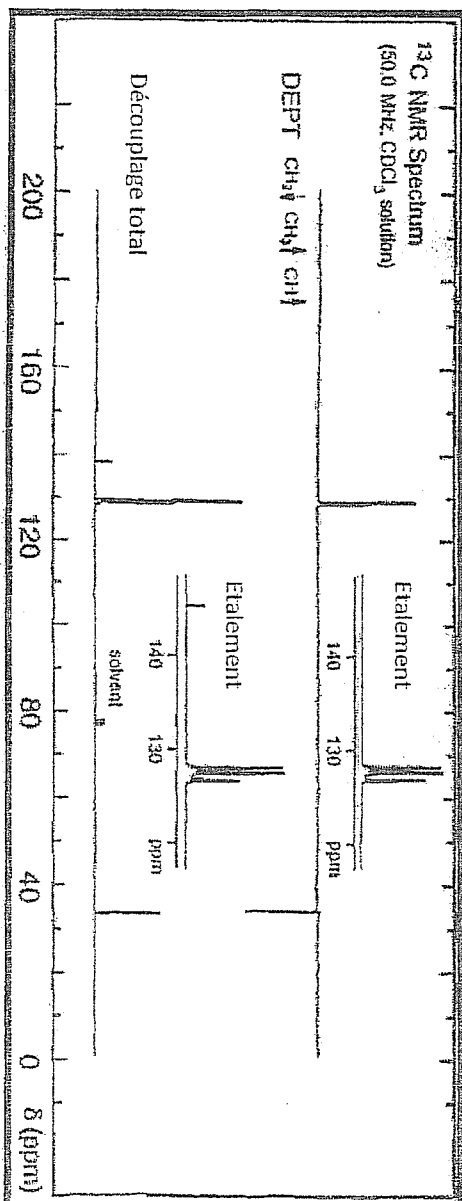
- 2) 1) a) Expliquer la raison pour laquelle ni CO_2 ni SO_2 ne donnent des dimères, alors que NO_2 dimérise.
b) Donner la structure de Lewis de N_2O_5 et sa réaction avec l'eau.
c) Quel est le degré d'oxydation de l'azote, dans ce composé?
2) a) L'oxygène est-il l'élément le plus abondant :
-dans la croûte terrestre ?
-dans l'air ?
b) Sous quelle forme se présente-t-il dans chacun des cas ?
c) Quelles sont ses deux formes moléculaires simples ?
3) a) Les oxydes de métaux alcalins sont-ils basiques, acides ou neutres ?
b) Donner un exemple et écrire la réaction avec l'eau.
4) a) Comment évolue le caractère ionique ou covalent des oxydes de non-métaux ?
b) Sont-ils acides, basiques ou neutres ?
c) Donner un exemple et écrire la réaction avec l'eau.

TSVP

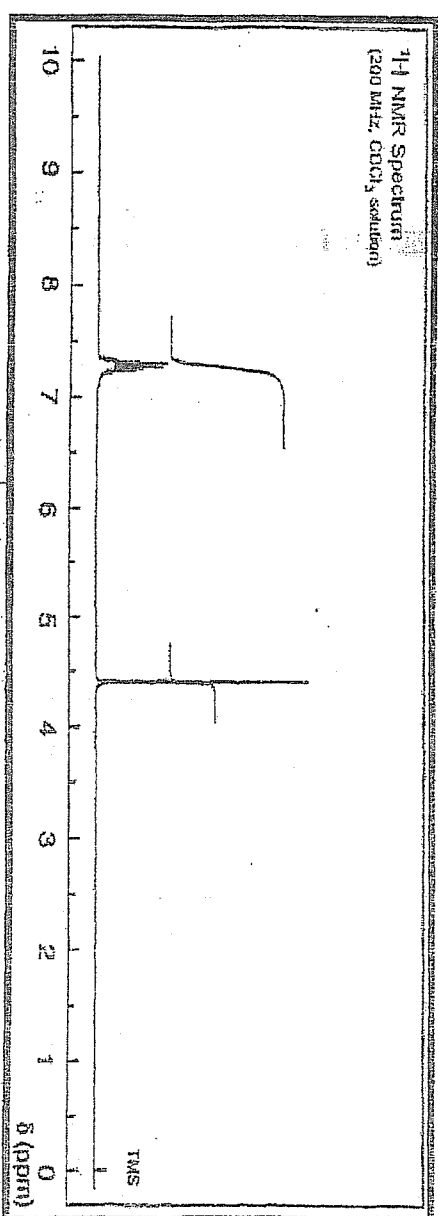
SM



RMN ^{13}C



RMN 1H



- NB :**
- * Documents interdits ;
 - * La présentation de la copie sera notée ;
 - * Toute réponse doit être clairement justifiée.

CLUB NAJAH
UCD-FS-EL JEDID
LE PRECIEUX

ALLIAGE BINAIRE MAGNESIUM-NICKEL

Sous la pression atmosphérique ($P = 1 \text{ bar}$), l'alliage Mg-Ni présente les températures de fusion suivantes :

- $T_{\text{fus}}^{\circ}(\text{Mg}) = 650^{\circ}\text{C}$;
- $T_{\text{fus}}^{\circ}(\text{Ni}) = 1455^{\circ}\text{C}$;
- $T_{\text{fus}}^{\circ}(\text{Ni}_2\text{Mg}) = 1145^{\circ}\text{C}$.

Il présente aussi deux eutectiques de coordonnées :

	% massique de Ni	Température ($^{\circ}\text{C}$)
E1	23.5	507
E2	89	1095

La miscibilité de ces deux métaux est totale à l'état liquide et pratiquement nulle à l'état solide. Ils forment une combinaison à fusion congruente MgNi_2 et une combinaison à fusion non congruente Mg_2Ni qui se décompose à 760°C pour donner le composé MgNi_2 et un liquide dont le pourcentage en masse de Ni est 50%.

- 1) Tracer en pourcentage massique l'allure du diagramme de phase de l'alliage Mg-Ni.
- 2) Déterminer les phases existant dans les différents domaines du diagramme et la variance de ces domaines.
- 3) Donner l'allure des courbes de refroidissement isobare des alliages liquides de titre $\% \text{Ni} = 40$ et 70 dans l'intervalle $1450^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$. Indiquer pour chaque portion de ces courbes la variance, les phases en présence ainsi que l'évolution de leur composition.
- 4) Représenter le diagramme équivalent comportant en abscisses $x(\text{Ni})$, x étant la fraction molaire.

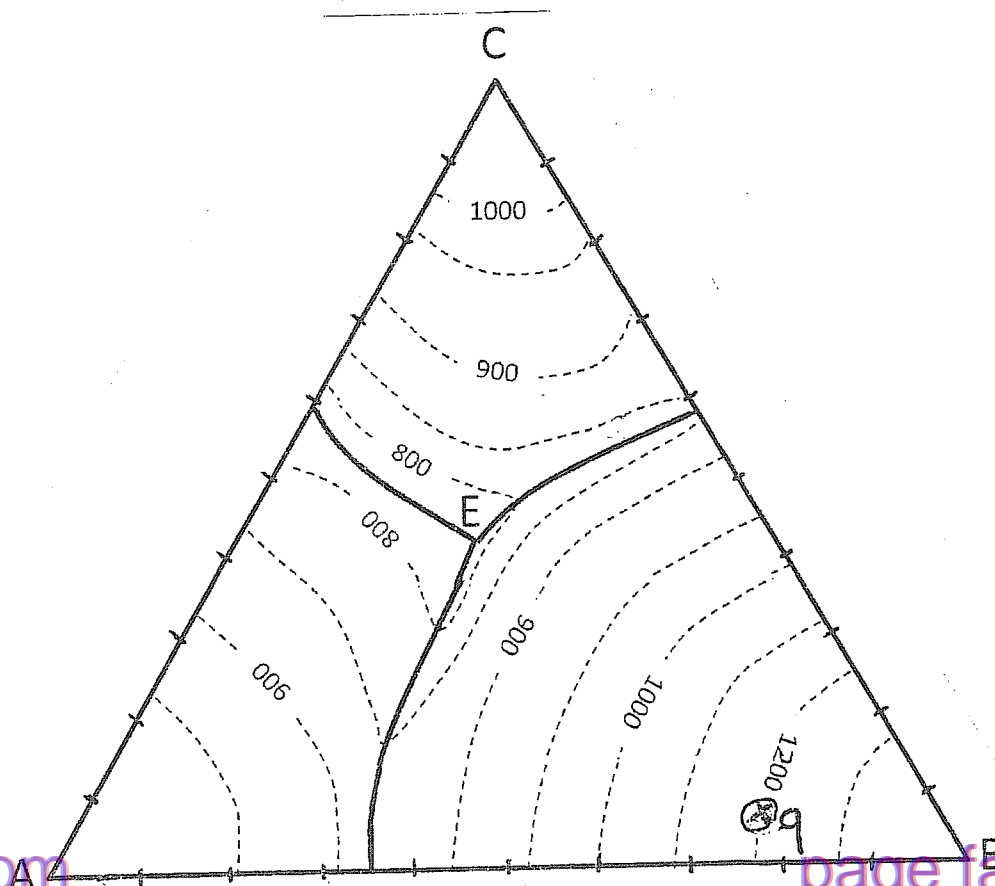
Données : $M(\text{Ni}) = 58.71 \text{ g/mol}$ $M(\text{Mg}) = 24.31 \text{ g/mol}$

A. ALLIAGE A-B

1. Représenter le diagramme binaire (T° en fonction du pourcentage molaire) d'un composé AB à partir des données suivantes :
 - T°_{fusion} de A = 500°C
 - T°_{fusion} de B = 950°C
 - Un Eutectique E_1 de coordonnées 200°C et 20% en B
 - Un Eutectique E_2 de coordonnées 100°C et 40% en B
 - Un Eutectique E_3 de coordonnées 400°C et 10% en A
 - Un composé défini (A_3B) à fusion congruente à $T^\circ_{\text{fusion}} = 350^\circ\text{C}$
 - Un composé défini (AB_4) à fusion congruente à $T^\circ_{\text{fusion}} = 750^\circ\text{C}$
 - Un composé défini à fusion non congruente de composition molaire 40% en A et $T^\circ_{\text{fusion}} = 350^\circ\text{C}$
2. Préciser pour chaque domaine la variance du système ainsi que la nature des phases mises en présence.

B. FUSION D'UN MELANGE TERNAIRE EUTECTIQUE

1. Quelle est la composition d'une roche solide indiquée par le point q ?
2. Représenter sur la figure ci-dessous la fusion de cette roche solide en allant de T_1 à T_6 ;
3. Pour chaque température T_i ($1 \leq i \leq 6$), déterminer le pourcentage et la composition des différentes phases en présence.
 - a) $T_1 < T_E$ (780°C)
 - b) $T_2 = T_E$ (780°C)
 - c) $T_3 = 800^\circ\text{C}$
 - d) $T_4 = 850^\circ\text{C}$
 - e) $T_5 = 950^\circ\text{C}$
 - f) $T_6 > 1200^\circ\text{C}$

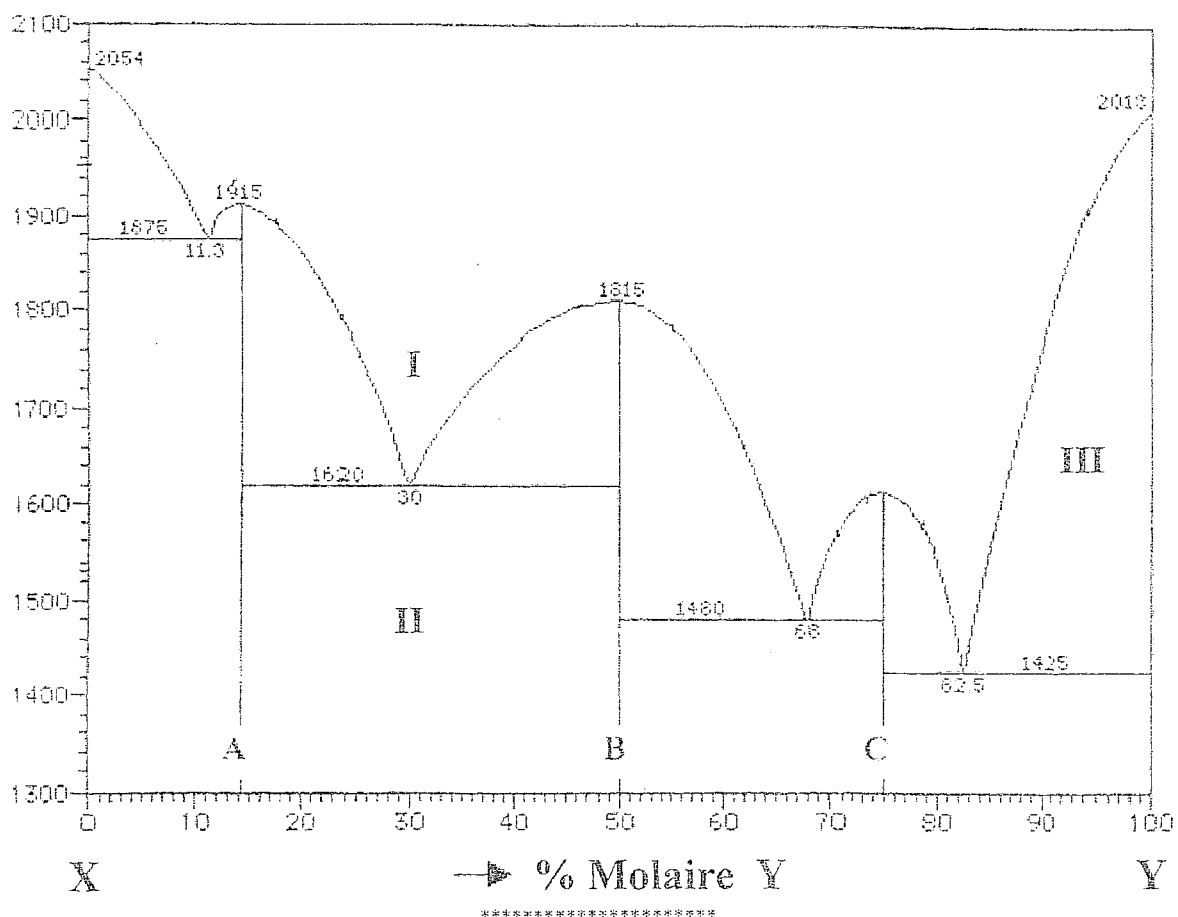


ETUDE D'UN DIAGRAMME BINAIRE SOLIDE- LIQUIDE D'UN ALLIAGE X-Y

- 1) Quelles sont les températures de fusion des composés X et Y purs ? Décrire le chemin de solidification (à l'équilibre) du composé X pur, en donnant en particulier la variance du système et les phases en présence en fonction de la température. Même question pour Y pur.
- 2) Déterminer les formules chimiques des composés définis. Préciser leur nature et discuter leur stabilité.
- 3) Sur un axe gradué en pourcentage massique, pointer les composés définis A et B.
- 4) Donner les points invariants: préciser leurs coordonnées et les équilibres correspondant.
- 5) Déterminer les phases existantes dans les domaines I, II et III du diagramme et la variance de ces domaines.
- 6) Tracer les courbes d'analyse thermique pour les compositions 68 et 75% en moles de Y.
- 7) Calculer les pourcentages des phases en équilibre au point M caractérisé par ses coordonnées: (90% Y, 1500°C).

Données : Masse molaire de X = 102 g/mol

Masse molaire de Y = 153 g/mol



CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRESIDENT

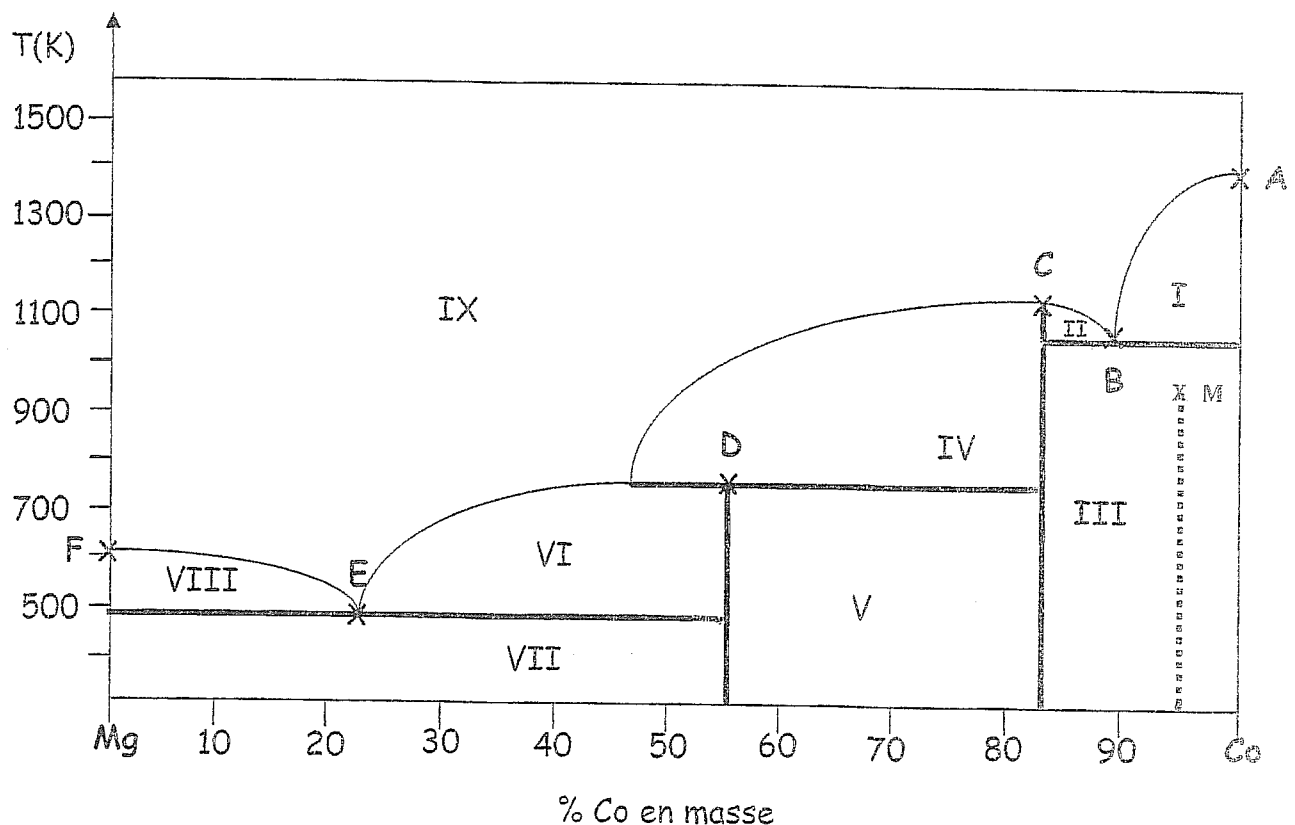
"ALLIAGE COBALT-MAGNESIUM"
-Durée 30 min-

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

On considère le diagramme de phase solide-liquide du système binaire Co-Mg à $P = 1$ bar. On admettra qu'il n'existe pas de solubilité mutuelle en phase solide.

1. Préciser pour chaque domaine de I à IX la variance du système ainsi que la nature des phases mises en présence.
2. Donner les définitions des points particuliers du diagramme : A, B, C, D, E et F.
3. Donner la formule et la nature de la fusion de chaque composé définie.
4. Déterminer la composition et la quantité pour chacune des phases existantes au point M de masse $m = 135$ g.
5. Donner l'allure des courbes de refroidissement isobare des alliages liquides de titre % Co = 55 et 90 dans l'intervalle $[1500-600]$ K.
6. Indiquer pour chaque portion de ces courbes : la variance, les phases en présence ainsi que les températures des cassures (changement de pente).

Données : $M(\text{Co}) = 58,9$ g/mole et $M(\text{Mg}) = 24,3$ g/mole



MODULE
"CHIMIE MINERALE I"

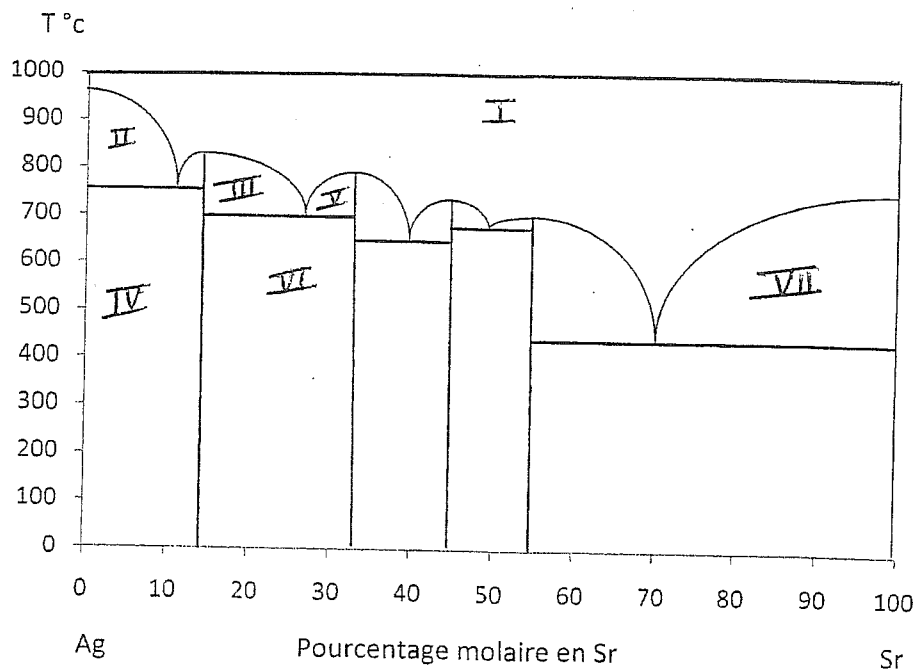
EPREUVE
"DIAGRAMME DE PHASE"
(Durée : 1h)



Mélange Binaire "Argent-Strontium"

1. Combien existe-t-il d'alliage Ag_xSr_y à fusion congruente ? Donner leur composition molaire.
 2. Combien existe-t-il de point eutectique ? Donner leur température.
 3. Quelle est la température de fusion la plus basse de ce système ?
 4. Préciser les phases en présence dans les différents domaines de I à VII.
 5. Donner les valeurs de x et y pour les alliages de composition suivante :
 - a. 14,3 % en Strontium.
 - b. 32,8% en Strontium.
 6. Un alliage à 20 % en strontium est refroidi depuis $T = 900^\circ C$ jusqu'à $T = 200^\circ C$.
 - a. Décrire les phénomènes que l'on observera au cours du refroidissement en précisant la nature des phases en présence. Justifier votre réponse.
- À $T = 250^\circ C$, donner pour chacune des phases existantes à cette température :
- b. La composition ;
 - c. La quantité.

CLUB MAJAH
UCD-FS-ELJADIDA
LE PRÉSIDENT



Examen d'électricité 2

Durée : 1H30'

Exercice 1 : Dans le plan perpendiculaire en O à un axe (Oz) de vecteur unitaire \vec{u}_z , on considère, dans un système de coordonnées cylindriques, un fil conducteur en forme de spirale (voir figure), d'équation $r(\theta) = L + a\theta$ (L et a étant des constantes positives). On considère que le fil est enroulé sur 3 tours à partir de $\theta = 0$ (Figure 1) et qu'il est parcouru par un courant invariable I .

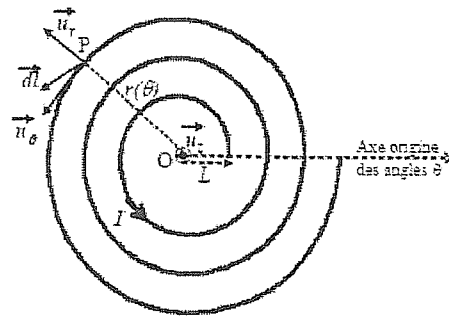


Figure 1

1. En utilisant la loi de Biot et Savart, exprimer la contribution $d\vec{B}(O)$ d'un élément de courant $d\vec{l} = dr\vec{u}_r + r d\theta\vec{u}_\theta$ situé au point P de coordonnées (r, θ) . En déduire le champ résultant \vec{B} créé par ce circuit au point origine O.

2. Que devient l'expression de \vec{B} lorsque $a \rightarrow 0$. Comparer au champ : $B(O) = \frac{\mu_0 NI}{2L}$, d'une bobine plate de rayon L , ayant N spires parcourues par le courant I . Préciser N .

On donne : $\int_0^{6\pi} \frac{d\theta}{a\theta + L} = \frac{1}{a} \ln\left(1 + \frac{6a\pi}{L}\right)$ et $\lim_{x \rightarrow 0} \ln(1+x) \approx x$.

Exercice 2 : On considère un câble coaxial cylindrique et infini de rayons R_1 , R_2 et R_3 ($R_1 < R_2 < R_3$).

Le courant total d'intensité I et de densité uniforme $j_{\text{int}} = \frac{I}{\pi R_1^2}$ passe dans un sens dans le conducteur intérieur et revient dans l'autre sens par le conducteur extérieur avec une densité uniforme $j_{\text{ext}} = \frac{I}{\pi(R_3^2 - R_2^2)}$ (voir figure 2).

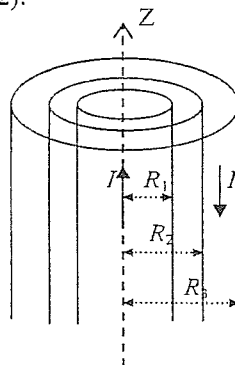


Figure 2

1. A l'aide du théorème d'Ampère, calculer en fonction de I , r , R_1 , R_2 et R_3 le champ magnétique pour $r < R_1$, $R_1 < r < R_2$, $R_2 < r < R_3$ et $r > R_3$.

2. Tracer la courbe $B(r)$. On vérifiera alors que les relations de passage sont satisfaites.

Examen d'électricité 2
Durée : 1H30'

Exercice 1 : Dans le plan perpendiculaire en O à un axe (Oz) de vecteur unitaire \vec{u}_z , on considère, dans un système de coordonnées cylindriques, un fil conducteur en forme de spirale (voir figure), d'équation $r(\theta) = L + a\theta$ (L et a étant des constantes positives). On considère que le fil est enroulé sur 3 tours à partir de $\theta = 0$ (Figure 1) et qu'il est parcouru par un courant invariable I .

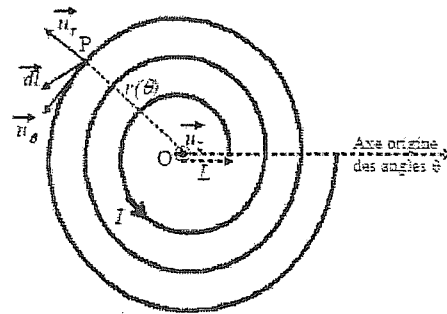


Figure 1

1. En utilisant la loi de Biot et Savart, exprimer la contribution $d\vec{B}(O)$ d'un élément de courant $d\vec{l} = dr\vec{u}_r + r d\theta\vec{u}_\theta$ situé au point P de coordonnées (r, θ) . En déduire le champ résultant \vec{B} créé par ce circuit au point origine O.

2. Que devient l'expression de \vec{B} lorsque $a \rightarrow 0$. Comparer au champ : $B(O) = \frac{\mu_0 NI}{2L}$, d'une bobine plate de rayon L , ayant N spires parcourues par le courant I . Préciser N .

On donne : $\int_0^{6\pi} \frac{d\theta}{a\theta + L} = \frac{1}{a} \ln\left(1 + \frac{6a\pi}{L}\right)$ et $\lim_{x \rightarrow 0} \ln(1+x) \approx x$.

Exercice 2 : On considère un câble coaxial cylindrique et infini de rayons R_1 , R_2 et R_3 ($R_1 < R_2 < R_3$).

Le courant total d'intensité I et de densité uniforme $j_{\text{int}} = \frac{I}{\pi R_1^2}$ passe dans un sens dans le conducteur intérieur et revient dans l'autre sens par le conducteur extérieur avec une densité uniforme

$j_{\text{ext}} = \frac{I}{\pi(R_3^2 - R_2^2)}$ (voir figure 2).

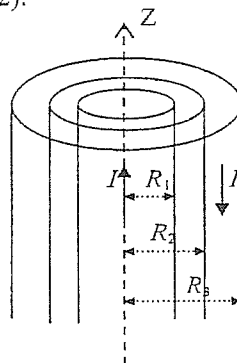


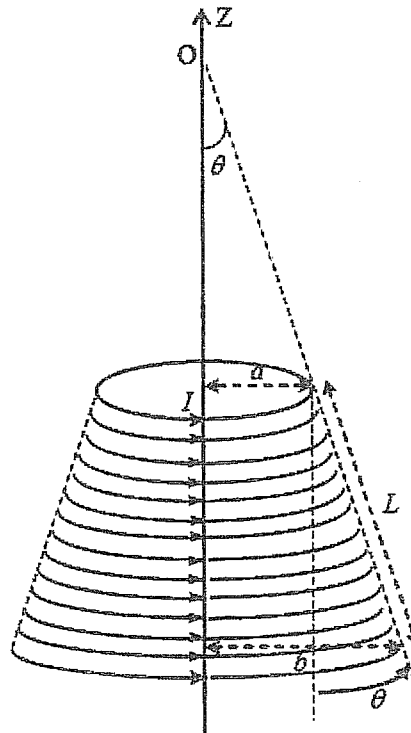
Figure 2

1. A l'aide du théorème d'Ampère, calculer en fonction de I , r , R_1 , R_2 et R_3 le champ magnétique pour $r < R_1$, $R_1 < r < R_2$, $R_2 < r < R_3$ et $r > R_3$.
2. Tracer la courbe $B(r)$. On vérifiera alors que les relations de passage sont satisfaites.

Examen de rattrapage d'électricité 2

Durée : 1H30'

Exercice 1 (5 pts) : On considère une bobine ayant la forme d'un cône, comportant N spires jointives parcourues par le courant I (voir figure). Ses faces terminales qui sont des sections droites de rayons a et b , sont vues du sommet O du cône sous l'angle θ .



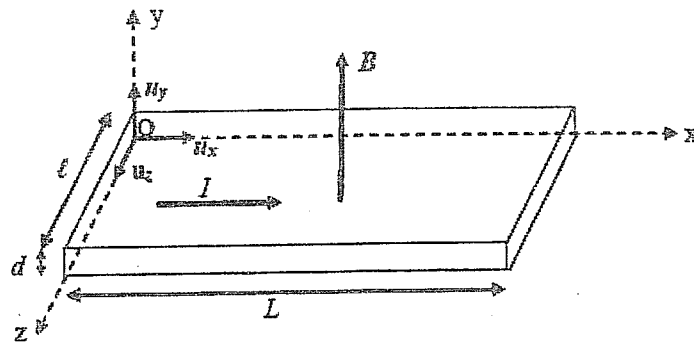
*CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

On désire calculer le champ magnétique \vec{B} créé par cette bobine au sommet O du cône.

1. Déterminer la direction du champ \vec{B} en O .
2. Exprimer en fonction de μ_0 , N , I , a , b , L et r la contribution dB en O d'une spire élémentaire de rayon r contenant un nombre de spires $dN = \frac{N}{b-a} dr$.
3. En déduire le champ résultant \vec{B} en O .

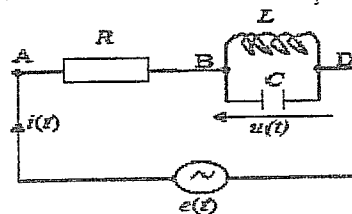
On rappelle que le champ magnétique créé par une spire de rayon r , parcourue par un courant I en un point de son axe où elle est vue sous l'angle θ , s'écrit : $B = \frac{\mu_0 I}{2r} \sin^3 \theta$.

Exercice 2 (10 pts) : On considère un conducteur parallélépipédique, de longueur L suivant l'axe Ox , largeur ℓ suivant l'axe Oz et épaisseur d suivant l'axe Oy . On suppose que $d \ll L$ et ℓ . Ce conducteur est parcouru par un courant stationnaire d'intensité I , de densité volumique uniforme $\vec{j} = j \vec{u}_x$ ($j > 0$). Les charges libres participant à la conduction sont les électrons de charge $-e$ ($e > 0$), de vitesse moyenne \vec{v} , en nombre n par unité de volume.



1. Donner l'expression de la vitesse \vec{v} en fonction de n , e et \vec{j} . En déduire le sens de déplacement des électrons de conduction au sein du conducteur.
2. On applique un champ magnétique uniforme $\vec{B} = B\vec{u}_y$ ($B > 0$). On néglige le champ magnétique créé par le courant I .
 - a) Donner en fonction de n , B , j et du vecteur unitaire adéquat, l'expression de la force de Lorentz \vec{F} agissant sur chaque électron de conduction. Cette force entraîne une accumulation de charges sur les faces latérales de longueur L . Indiquer sur un schéma (par $-$ et/ou par $+$) la nature de ces charges.
 - b) Indiquer la direction et le sens du champ électrique \vec{E} qui en résulte et donner la nouvelle expression de la force de Lorentz \vec{F} .
 - c) Au bout d'un certain temps, la force de Lorentz \vec{F} s'annule et le régime permanent s'installe dans le conducteur (les lignes de courant sont à nouveau des droites parallèles à Ox). Donner dans ce cas en fonction de n , e , B , j et du vecteur unitaire adéquat, l'expression de \vec{E} .
 - d) Calculer algébriquement en fonction de n , e , I , B et d la tension U qui apparaît en régime permanent, entre les faces $z = 0$ et $z = \ell$ ($U = U_{z=0} - U_{z=\ell}$).
3. Application numérique : Le conducteur étudié est du cuivre, d'une densité atomique de $0,85 \cdot 10^{29}$ atomes/ m^3 . En supposant qu'il existe un seul électron de conduction par atome, calculer numériquement le champ magnétique B .
 On donne : $I = 1A$, $d = 3 \cdot 10^{-4}m$, $U = 2,2 \cdot 10^{-7}V$ et $e = 1,6 \cdot 10^{-19}C$.

Exercice 3 (5 pts) : Soit le circuit de la figure ci-dessous. Le générateur de tension sinusoïdale $e(t) = E \cos \omega t$ délivre un courant d'amplitude complexe $\underline{I} = I_m e^{j\varphi}$.



1. Calculer en fonction de \underline{I} , L , C et ω l'amplitude complexe \underline{U} de la tension $u(t)$ entre les bornes B et D. En déduire en fonction de I_m , L , C et ω l'amplitude réelle U_m (la pulsation ω est telle que $LC\omega^2 < 1$).
2. Calculer en fonction de \underline{I} , L , C et ω les amplitudes complexes \underline{I}_L et \underline{I}_C des courants $i_L(t)$ et $i_C(t)$ traversant respectivement la bobine et la capacité. Vérifier que $\underline{I}_L + \underline{I}_C = \underline{I}$.
3. Calculer le déphasage φ entre l'intensité $i(t)$ et la tension $e(t)$ du générateur.

Examen de rattrapage d'électricité 2

Durée : 1H30'

Exercice 1 : On étudie le dipôle de la figure 1 dans le cas où la tension entre A et B est $u(t) = U_m \cos \omega t$ et l'intensité du courant est $i(t) = I_m \cos(\omega t + \varphi)$. La pulsation ω est telle que

$$\frac{1}{C\omega} = \frac{L\omega}{2}.$$

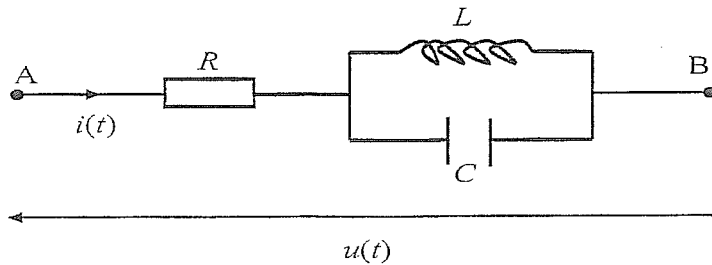


Figure 1

- 1) Exprimer en fonction de R , L et ω l'impédance complexe \bar{Z} du circuit.
- 2) En déduire l'amplitude I_m du courant $i(t)$ et le déphasage φ .
- 3) Calculer le facteur de puissance $\cos \varphi$. En déduire en fonction de R et I_m , la puissance active dissipée dans ce circuit.

Exercice 2 : Soit un fil rectiligne de longueur infinie, parcouru par un courant d'intensité I . Le sens du courant est indiqué sur la figure 2.

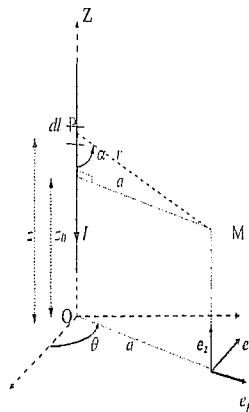


Figure 2

Considérons un point M situé à la distance a du fil infini. En utilisant la loi de Biot et Savart, exprimer en fonction de μ_0 , I , a , α et du vecteur unitaire adéquat, la contribution $d\vec{B}(M)$ d'un élément de courant $d\vec{l}$ situé au point P, tel que $\vec{PM} = r \sin \alpha \vec{e}_\rho - r \cos \alpha \vec{e}_z$. En déduire le champ résultant \vec{B} créé par le fil au point M.

Exercice 3 : Un cadre rectangulaire ACDE situé dans le plan XOZ, de côtés horizontaux $AE = CD = a$ et de côtés verticaux $AC = ED = b$ est suspendu (voir schéma) par des fils sans torsion accrochés au milieu des côtés horizontaux. Ce cadre qui comporte N spires est plongé dans un champ magnétique horizontal \vec{B} uniforme, de façon à ce que le vecteur unitaire \vec{e}_y normal au plan du cadre fasse avec le vecteur champ magnétique \vec{B} un angle $\alpha = (\vec{B}, \vec{e}_y)$.

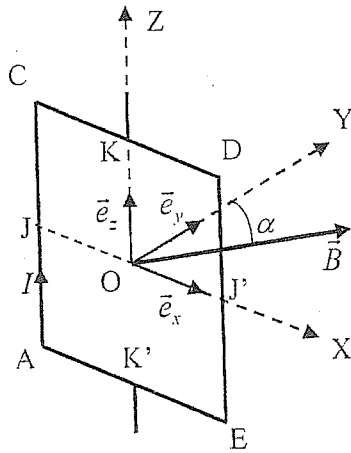


Figure 3

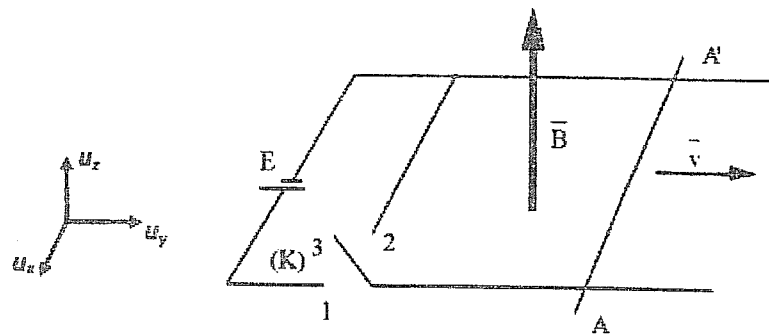
Le cadre est parcouru par un courant électrique d'intensité constante I circulant dans le sens ACDE.

- 1) Calculer la force qui s'exerce sur chacun des côtés, la force résultante, puis le moment des forces $\vec{\Gamma}$ par rapport à O.
- 2) Calculer le flux magnétique du champ \vec{B} à travers la surface du cadre. En déduire le travail élémentaire des forces magnétiques dT .
- 3) Retrouver à partir de dT , le moment de forces $\vec{\Gamma}$.

Examen d'électricité 2

Durée : 1H30'

Exercice 1 : On considère deux rails parallèles et horizontaux qui peuvent être, soit branchés sur un accumulateur de f.é.m $E = 2V$ (interrupteur K en 1), soit mis en court-circuit ((K) en 2), soit restés isolés ((K) en 3). Les rails sont distants de $l = 25cm$ et baignent dans un champ magnétique B uniforme vertical dirigé vers le haut dont la valeur est de $0,5T$. Une tige métallique AA' peut glisser sans frottement sur les rails et sa résistance R entre deux rails vaut $0,5\Omega$. Toutes les autres résistances sont négligeables, ainsi que le coefficient d'auto-induction du circuit.

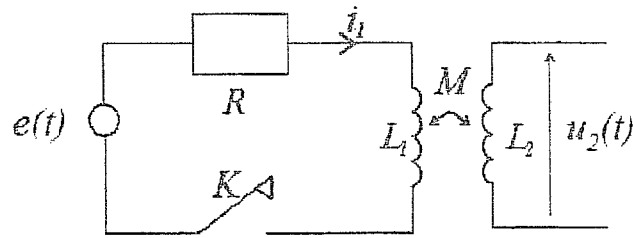


CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

- 1°) Quelle est l'expression de la force de Laplace s'exerçant sur un conducteur placé dans un champ magnétique ?
- 2°) Calculer la différence de potentiel entre A et A', l'intensité du courant et la force magnétique dans les trois cas suivants :
 - a) (K) en 1 et tige immobile.
 - b) (K) en 2 et tige ayant une vitesse $v = 10 \text{ m/s}$
 - c) (K) en 3 et tige ayant une vitesse $v = 10 \text{ m/s}$
- 3°) L'interrupteur (K) étant en 1, la tige AA' a une vitesse constante et imposée v , dont la direction et le sens sont donnés sur la figure. Déterminer la relation $I(v)$ entre le courant I traversant le circuit et la vitesse v . Tracer la courbe représentative. Calculer I pour $v_1 = 10 \text{ m/s}$ et $v_2 = 22 \text{ m/s}$.
- 4°) Pour les mêmes valeurs de v , donner le sens et la valeur de la force qu'un opérateur doit exercer sur la tige pour maintenir la vitesse constante.

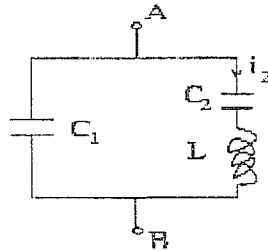
Exercice 2 : On considère les deux circuits couplés représentés sur la figure ci-dessous. On supposera que le coefficient d'inductance mutuelle M est positif. Le secondaire (circuit de droite) est en circuit ouvert. Le générateur délivre une tension sinusoïdale $e(t) = E \cos \omega t$. L'interrupteur K est fermé à l'instant $t = 0$.

1. Ecrire les deux équations différentielles pour $i_1(t)$ et $u_2(t)$.
2. Etablir en fonction de R , L_1 , ω et E l'expression de l'amplitude complexe \underline{I}_1 de $i_1(t)$
3. Donner en fonction de L_1 , M , ω et \underline{I}_1 les amplitudes complexes \underline{U}_2 de $u_2(t)$ et \underline{U}_1 de la tension aux bornes de l'inductance L_1 .
4. Calculer l'amplitude réelle I_1 . En déduire les amplitudes réelles U_1 et U_2 . Calculer le rapport U_1/U_2 .



5. Application numérique : Pour $E = 1\text{V}$, $f = 50\text{Hz}$, $R = 100\Omega$, $L_1 = 0,1\text{H}$ et $M = 0,05\text{H}$, calculer I_1 , U_1 et U_2 .

Exercice 3 : On considère le circuit de la figure ci-dessous, constitué par deux condensateurs C_1 et C_2 et une self de valeur L . On établit entre les bornes A et B une différence de potentiel sinusoïdale : $u(t) = U_m \cos \omega t$.



1. Calculer l'impédance complexe \underline{Z} entre les bornes A et B en fonction de L , C_1 , C_2 et ω .
2. La pulsation ω est telle que $LC_2\omega^2 > 1$.
 - a) Exprimer l'amplitude I_m du courant sinusoïdal $i_2(t) = I_m \cos(\omega t + \varphi)$ traversant la branche contenant C_2 en fonction de U_m , L , C_2 et ω .
 - b) Donner la différence de phase φ entre $i_2(t)$ et $u(t)$.

ELECTROCHIMIE
Filière: SMC – Semestre : 5
Exercices facultatifs

A

Exercice I

1- A 25°C, les conductivités molaires limites de Na^+ , SO_4^{2-} et Al^{3+} sont respectivement 50, 160 et $120 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

a) Quelles sont leurs mobilités ?

b) Quelles sont les vitesses limites de ces ions lorsqu'on applique une différence de potentiel de 10 V dans une cellule de conductivité dont les électrodes sont distantes de 1 cm?

2- On donne les conductivités molaires limites λ^0 en $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, à 25°C, des ions suivants :

Ag^+	Ca^{2+}	K^+	Na^+	NO_3^-	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	SO_4^{2-}	Cl^-
62	119	74	50	71	303	160	76

Prévoir les conductivités molaires limites de : AgNO_3 , CaCl_2 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et Na_2SO_4 .

Exercice II

La conductivité molaire de KCl 0,1 M à 25°C est de $129 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$. Lorsqu'on remplit une cellule de conductibilité avec cette solution, on mesure une résistance de 28,44 Ω . La même cellule est ensuite remplie avec une solution de NaOH 0,05 M et l'on trouve une résistance de 31,60 Ω . Calculer la conductivité molaire de NaOH à cette concentration.

Exercice III

Un courant de 0,01 A traverse une colonne de solution de KCl 0,1 M. L'aire de la colonne est de 2 cm^2 et les conductivités molaires ioniques de K^+ et Cl^- à 25°C en $\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ sont respectivement $63 \cdot 10^{-4}$ et $66 \cdot 10^{-4}$.

Calculer : la conductivité de la solution, l'intensité du champ électrique, la vitesse de déplacement des ions K^+ et Cl^- .

Exercice IV

On se propose de déterminer la courbe de titrage conductimétrique d'une solution de Na_2SO_4 $10^{-2} \text{mol L}^{-1}$ par BaCl_2 de concentration suffisamment élevée pour que l'effet de dilution puisse être négligé. Pour les calculs, on considérera que l'on travaille avec un volume V_0 de Na_2SO_4 $10^{-2} \text{mol L}^{-1}$ égal à 1 litre.

1- Ecrire la réaction qui a lieu lors du titrage.

2- Calculer la conductivité initiale.

3- Calculer la conductivité au point d'équivalence.

4- Calculer la conductivité à la double équivalence c'est à dire pour un nombre de moles m de BaCl_2 égal à deux fois celui versé à l'équivalence m_{eq} ($m=2 m_{\text{eq}}$)

5- Donner l'expression de la conductivité χ en fonction du nombre de moles m de BaCl_2 versé avant et après le point d'équivalence.

6- Tracer sommairement la courbe de titrage. Le point d'équivalence est-il facilement détectable ?

Données : conductivités molaires limites (en $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) à 25°C :

$\lambda^0(\text{Na}^+) = 50$, $\lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 160$, $\lambda^0(\text{Ba}^{2+}) = 128$, $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76$

Exercice V

On électrolyse une solution aqueuse de HCl dans une cellule de Hittorf à anode de cadmium et à cathode de Plomb. Il se forme du chlorure de cadmium CdCl_2 à l'anode où l'on enregistre un gain en ions Cl^- de 0,0535g.

1- Donner le schéma de la cellule et indiquer le sens de circulation du courant et des électrons.

2- Ecrire les réactions ayant lieu aux électrodes et le bilan dans les deux compartiments.

3- Le courant traversant la cellule correspond à 0,957g d'argent déposé sur une électrode d'argent plongeant dans une solution de AgNO_3 disposée en série avec la cellule d'électrolyse. Calculer la quantité d'électricité mise en jeu au cours de cette électrolyse.

4- Calculer les nombres de transport des ions H^+ et Cl^-

Données : $M(\text{Ag}) = 107,87 \text{ g/mol}$; $M(\text{Cl}) = 35,45 \text{ g/mol}$ et $M(\text{Cd}) = 112,40 \text{ g/mol}$

Exercice VI

On considère la pile schématisée par : $\text{Pt} / \text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+} // \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} / \text{Pt}$
 $0,01\text{M} \quad 0,1\text{M} \quad 0,01\text{M} \quad 0,1\text{M}$

1- Déterminer le potentiel de chacune des deux électrodes

2- Quel sera le potentiel de chaque électrode par rapport à l'ENH et à l'ECS ?

3- En déduire la polarité de la pile et l'équation bilan de sa réaction de fonctionnement.

4- Indiquer sur un schéma très simple le sens de circulation du courant et des électrons à l'extérieur de la pile. Déterminer la f.e.m de cette pile.

5- Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus si on suppose que le volume des deux compartiments est identique.

Données : $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} = 1,44 \text{ V}$

Exercice VII

On considère l'électrolyse d'une solution de ZnSO_4 de concentration 0,250 mol/l dans une cellule à anode en platine.

1- la solution est tamponnée à $\text{pH} = 4$, la cathode est en platine. décrire et étudier cette électrolyse (réactions ayant lieu aux électrodes et potentiels correspondant), tracer les courbes intensité-potentiel correspondantes.

2- La solution est tamponnée à $\text{pH} = 7$. La cathode est en cuivre, étudier l'électrolyse et tracer les courbes I-E.

On donne : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

La surtension de réduction de Zn^{2+} est nulle.

La surtension de dégagement de H_2 sera prise égale à 0,05V sur le platine et 0,50V sur le cuivre.

La surtension de O_2 sur le platine est de 0,5V.

FACULTE DES SCIENCES

EL JADIDA

*Electrochimie Générale**Rattrapage SMC5***Corrosion aluminium**Diagramme potentiel pH de l'aluminium :

1. Donner le nombre d'oxydation de l'élément aluminium dans les quatre espèces chimiques Al , Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Donner le nom de $\text{Al}(\text{OH})_3$.
2. Calculer le pH d'apparition du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$, puis indiquer son domaine de stabilité.
3. Calculer le pH de disparition du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$, c'est à dire le pH de formation du complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Indiquer le domaine de stabilité de ce complexe.
4. Pour chacune des frontières suivantes, écrire la demi-équation redox et en utilisant la relation de Nernst, établir l'équation de la droite frontière :
 - Frontière $\text{Al}-\text{Al}^{3+}$; indiquer les coordonnées du point I.
 - Frontière $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Al}$; indiquer les coordonnées du point J.
 - Frontière $\text{Al}(\text{OH})_4^- - \text{Al}$.

Addition de l'eau sur l'aluminium : couple redox $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ équivalent en milieu acide au couple H^+/H_2 .

1. Ecrire la demi-équation électronique de ce couple et exprimer son potentiel redox en fonction du pH pour une pression de dihydrogène égale à 1 bar.
2. Représenter la droite frontière de ce couple et placer les domaines de stabilité de l'eau et de H_2 .
3. Utilisation du diagramme pour prévoir l'action de l'eau sur l'aluminium :
 - Quelle réaction peut avoir lieu si on met de l'eau dans un récipient en aluminium ? En réalité on observe aucune réaction, proposer une explication.

Données : potentiel redox standard : H^+/H_2 : 0 V ; Al^{3+}/Al : -1,66 V ; $\text{Al}(\text{OH})_3 / \text{Al}$: -1,55 V ; $\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}$: -2,44 V à pH=14.

produit de solubilité $\text{Al}(\text{OH})_3$: $K_s = 10^{-36,3}$.

$\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $K = 10^{-14,6}$.

Concentration de tracé en élément aluminium $c = 10^{-3}$ mol/L

EL JADIDA

Nom :

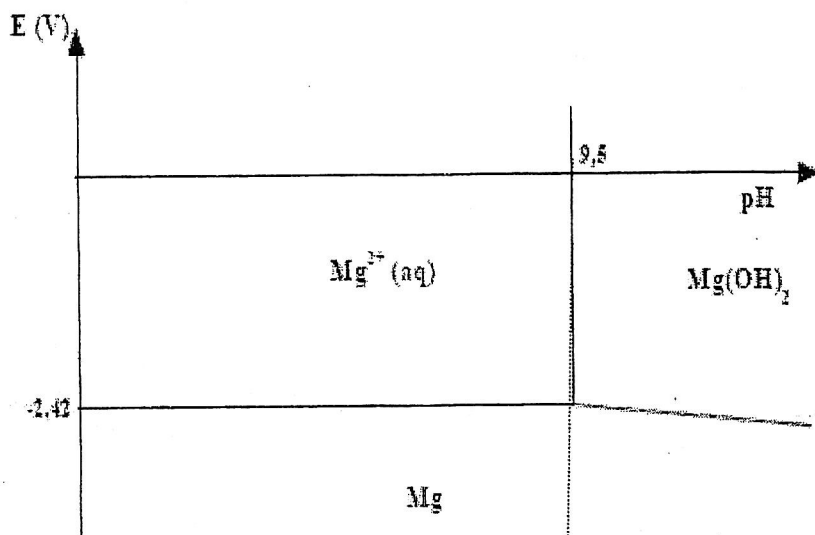
Prénom :

N° d'examen et salle :

C.N.E :

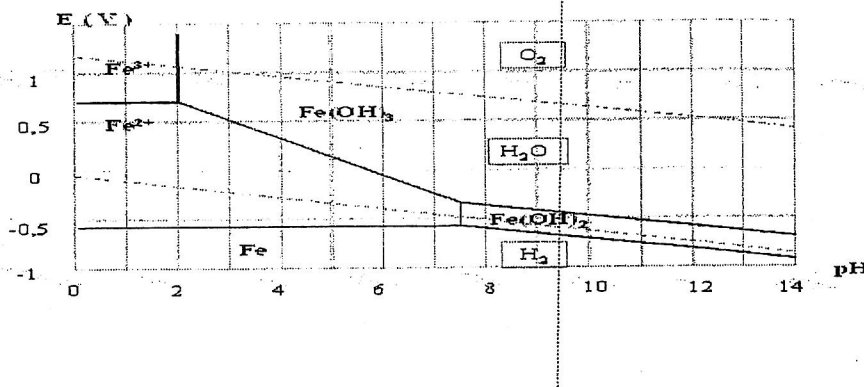
F : Le faraday est la quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons et vaut 96500 coulombs. $M(\text{Mg})=24 \text{ g.mol}^{-1}$.

Diagramme E-pH simplifié du magnésium $C=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$



Diagrammes E-pH du Fer et de l'Eau

$C_{\text{tra}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ $p_{\text{tra}} = 1 \text{ bar}$



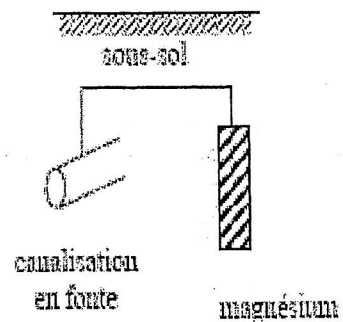
ELECTROCHIMIE ASPECT THERMODYNAMIQUE

Filière: SMC - Semestre : 5

Diagramme E-pH et application

1. Définir les termes corrosion, immunité, passivation. Indiquer dans quelle(s) zone(s) des deux diagrammes du fer et du magnésium intervient chacun de ces phénomènes ?
2. Déterminer le potentiel standard du couple Mg^{2+}/Mg d'après le diagramme potentiel-pH.
3. Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$.

Une canalisation en fonte (alliage à base de fer) est enterrée dans le sol. Pour la protéger de la corrosion on la relie à une électrode de magnésium elle aussi enterrée.



4. La canalisation en fonte est-elle ainsi protégée de la corrosion ? Si oui, comment s'appelle ce mode de protection ?
5. Quel rôle joue l'électrode de magnésium : est-elle anode ou cathode ? Pourquoi ? Ecrire la demi-équation électronique correspondante.
6. Exprimer la durée de vie t d'une électrode en fonction de sa masse m , de l'intensité du courant de protection I , de la constante de Faraday F et de la masse molaire du magnésium.
7. Calculer la durée de vie prévisible d'une électrode de magnésium de masse 10 kg, le courant de protection ayant une intensité égale à 0,06 A.
8. Donner l'allure des courbes intensité-potentiel qui permettent d'expliquer cette protection de fer.
9. Entre diagramme $E = f(pH)$ et courbes $I = f(E)$ quelle différence existe pour l'explication de ce phénomène de protection de fer ?

ELECTROCHIMIE ASPECT ANALYTIQUE

Filière: SMC - Semestre : 5

Chronoampérométrie

Considérons une solution électrolytique contenant une espèce Ox susceptible de se réduire en l'espèce Red à la surface d'une électrode de travail :



- Sur un graphe, représenter les profils de concentration C_{ox} et C_{red} des deux espèces en fonction de la distance à l'électrode sur laquelle a lieu la réaction. Expliquer.
- Donner l'allure de la courbe intensité = f (temps) lorsqu'une tension constante E inférieure au potentiel de réduction de l'espèce Ox est appliquée entre l'électrode de travail et une électrode de référence plongées dans une solution électrolytique contenant l'espèce Ox. Expliquer.
- Donner l'allure de la courbe chronocoulométrique correspondante à cette réduction ainsi que l'équation permettant d'obtenir cette courbe.

Quelques généralités sur les courbes intensité-potentiel.

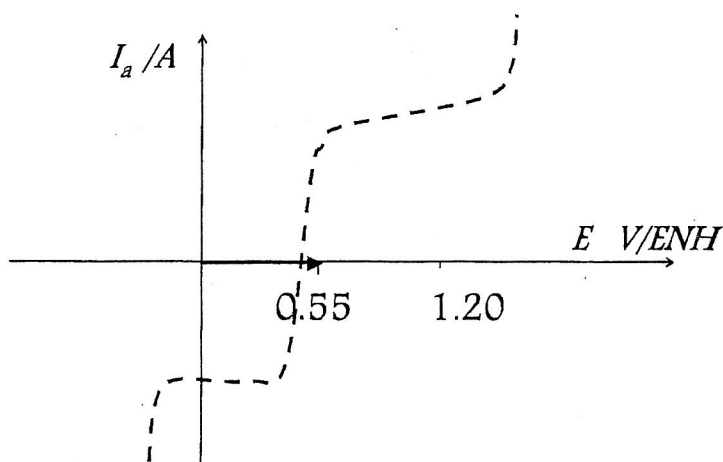
Pour tracer la courbe intensité-potentiel d'une solution S' de diiode sur électrode de platine, on réalise le montage à trois électrodes.

On rappelle qu'une solution de diiode est préparée à partir d'une solution d'iodure de potassium et de cristaux de diiode et que les espèces majoritaires en solutions sont K^+ , I^- et I_3^- . Dans la solution S' étudiée, la concentration en ions triiodure $[\text{I}_3^-]$ vaut 0,10 mol/L et celle des ions iodure $[\text{I}^-]$ vaut 0,60 mol/L.

- Donner le schéma du montage à trois électrodes ; expliquer le rôle de chacune des électrodes.
- L'allure de la courbe intensité-potentiel est la suivante :

EL JADIDA

Courbe représentant l'oxydoréduction de I^-/I_3^- et du
solvant H_2O



Reporter la courbe sur votre copie et indiquer les oxydations et les réductions que représente cette courbe intensité- potentiel. Quels systèmes redox peuvent être considérés comme rapide ou lent dans ces conditions opératoires. Justifier.

3. Dans certains ouvrages techniques, l'intensité est remplacée par la densité de courant $j(A\ m^{-2})$. Quel intérêt pratique y a-t-il à effectuer ce remplacement ?
4. Quel(s) phénomène(s) physique(s) est (sont) responsable(s) de la limitation du courant ?
5. De quel(s) paramètre(s) dépend la hauteur d'un palier ?
6. Expliquer pourquoi les paliers ne sont pas observés dans les parties extrêmes gauche et droite de la courbe.
7. Déterminer d'un point de vue théorique le potentiel à courant nul de l'électrode de platine plongeant dans la solution de diiode étudiée. Calculer sa valeur.

ELECTROCHIMIE

Filière : SMC – Semestre :5(Session de rattrapage)

Conductimétrie

On mesure dans les mêmes conditions, l'intensité **I** et la tension **U**, aux bornes d'une cellule de conductivité, de trois solutions de même concentration **C** et on obtient les résultats suivants :

	U (Volt)	I (mA)
NaCl	1	1,1
KCl	1	1,33
NaOH	1	2,07

1. Calculer les conductances G_1 du chlorure de sodium, G_2 du chlorure de potassium et G_3 de l'hydroxyde de sodium.
2. Calculer la constante K de la cellule et en déduire les conductivités spécifiques de KCl et de NaOH.
3.
 - a- Exprimer la conductivité équivalente de l'hydroxyde de sodium KOH, de même concentration C , en fonction des conductivités équivalentes de KCl de NaCl et de NaOH.
 - b- En déduire l'expression de la conductance G_4 de KOH en fonction de G_1 , G_2 et G_3 .
 - c- Donner la valeur de G_4 .
4. Calculer λ_{OH^-} et λ_{K^+} .
On donne : $C = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$; $\lambda_{Na^+} = 50 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$; $\lambda_{Cl^-} = 75 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$.

Les piles

On considère la pile schématisée par : $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+} 1\text{M}, \text{Fe}^{2+} 0,01\text{M} // \text{Cr}^{3+} 0,01\text{M}, \text{Cr}^{2+} 1\text{M} / \text{Pt}$
 $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ volt}$ et $E^\circ (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = - 0,41 \text{ volt}$.

Les solutions des deux compartiments ont le même volume de 50 ml.

- 1- Quel sera le potentiel initial de chaque électrode à l'état initial par rapport à ENH ? à l'ECS ?
- 2- Faites un schéma de la pile et indiquer la polarité des électrodes.
- 3- Ecrire la réaction globale et calculer la f.e.m de la pile.
- 4- En déduire la constante d'équilibre.
- 5- Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.

ELECTROCHIMIE ANALYTIQUE

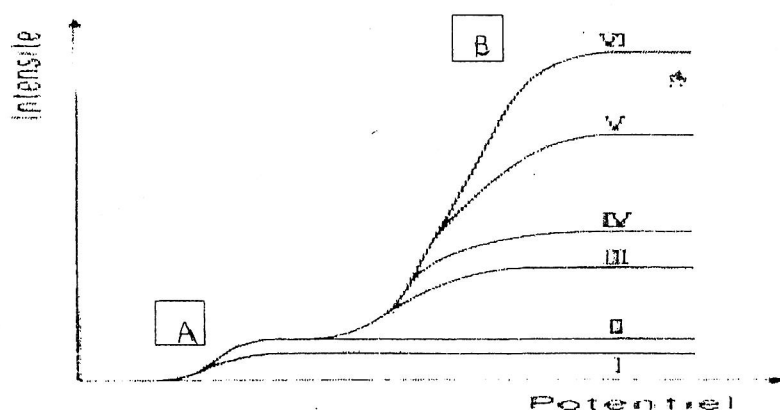
L'étudiant peut choisir entre l'exercice I ou II. L'exercice III est obligatoire.

I- Dosage conductimétrique d'un mélange acide éthanoïque – acide chlorhydrique – chlorure d'ammonium par une solution d'hydroxyde de sodium

1. Ecrire les équations bilans du dosage et calculer leurs constantes de réaction.
2. Préciser l'ordre dans lequel les acides sont dosés.
3. Combien de points équivalents peut-on prévoir ?
4. Prévoir l'allure de la courbe conductimétrique.

Données	Cation	H_3O^+	Na^+	NH_4^+
Acide acétique. $pK_a = 4,8$.	λ° (U.S.I.)	350.10^{-1}	50.10^{-1}	73.10^{-1}
Ion ammonium : $pK_a = 9,2$.	Anion	OH^-	Cl^-	$CH_3CO_2^-$
	λ° (U.S.I.)	198.10^{-1}	76.10^{-1}	41.10^{-1}

II- L'analyse par polarographie d'un composé Ox organique donne le polarogramme suivant :



L'évolution des courbes de I à VI est obtenue lors d'une augmentation de la concentration d' $\text{Ox}_{\text{organique}}$ dans la cellule d'analyse.

- 1- Indiquer la raison pour laquelle on obtient une seule vague polarographique A à faibles concentrations et une double vague A et B pour les concentrations les plus fortes. Donner les équations-électrochimiques correspondantes aux vagues A et B.
- 2- Donner l'allure de la courbe d'étalonnage.

III- Le Tardyféron est un médicament utilisé pour traiter l'anémie par carence de fer. Le principe actif est le sulfate de fer II. L'étiquette indique qu'un comprimé contient 80 mg d'élément fer.

- 1- On souhaite déterminer la concentration en ion fer II dans un comprimé. On dissout un comprimé dans un minimum d'eau et on dose la solution obtenue par une solution de sulfate de cérium IV. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
Donner l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction des concentrations des espèces en solution.
 - Donner l'expression littérale des potentiels redox des deux couples mis en jeu lors du dosage.
 - Calculer K et expliquer pourquoi le dosage est possible.
- 2- La solution de sulfate de cérium IV a une concentration $C_{\text{Ce}} = 0,100 \text{ mol/L}$. Le volume à l'équivalence est $V_E = 14,3 \text{ mL}$.
 - Calculer la quantité de matière en ion fer II dans le comprimé.
 - En déduire la masse en élément fer d'un comprimé et la comparer avec l'indication de l'étiquette.
- 3- Le comprimé contient aussi de l'acide ascorbique, dont la formule brute est $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.
 - Ecrire l'équation de la réaction de dissociation de l'acide ascorbique dans l'eau.
 - Calculer le pH d'une solution d'acide ascorbique de concentration $C = 0,050 \text{ mol/L}$; justifier les approximations effectuées.

Données à 25°C .

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,4 \text{ V}$; masse molaire du fer : $M = 55,8 \text{ g/mol}$;

couple acide base acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) / ion ascorbate ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$) : $\text{p}K_a = 4,1$.

Département de Chimie

ELECTROCHIMIE ANALYTIQUE

I- L'équation de la courbe chronocoulométrique se présente sous la forme :

$$Q(t) = \frac{2nFSD_o^{1/2}C_o t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nFS\Gamma_o$$

- 1) Quel est le principe de la chronocoulométrie ?
- 2) Quel est la signification Q_{dl} et de Γ_o ?
- 3) Comment peut-on déterminer chacun des trois termes de l'équation précédente ?

II- On se propose d'étudier la réduction du plomb dans le tampon acétique à l'aide d'une électrode à goutte de mercure pendante de surface S . Pour une solution de plomb de concentration $10^{-3} M$, l'application de potentiel de $-0,45 V / e.c.s$ a donnée les résultats suivants :

t/s	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19
$i / \mu A$	1.130	0.700	0.556	0.476	0.423	0.398	0.372	0.352	0.335	0.322

- 1- Montrer que cette réduction se fait selon un régime diffusionnel.
- 2- Calculer la charge capacitive.
- 3- Calculer le diamètre de l'électrode en mm, sachant que $D = 10^{-9} m^2.s^{-1}$.
- 4- Calculer la vitesse de transfert électronique.

III- En milieu alcalin le méthanal $HCHO$ peut être oxydé en ion formiate $HCOO^-$, et cette réaction permet le dosage du méthanal.

On introduit successivement dans un récipient 20 mL de soude à $1 mol.L^{-1}$, 10 mL de la solution de méthanal à doser (qu'on appelle souvent formol) et 50 mL d'une solution d'iode à $0,05 mol.L^{-1}$.

Après réaction, on neutralise par 21 mL d'acide sulfurique à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, puis on dose par le thiosulfate de sodium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. 23 mL de cette solution conduisent à une totale décoloration.

- 1- Ecrire le couple redox traduisant l'oxydation du méthanal en ion formiate.
- 2- Calculer la concentration molaire de la solution de méthanal.
- 3- En faite, en milieu basique, l'iode se dismute en ion iodure, I^- , et iodate, IO_3^- , du faite que le véritable oxydant du méthanal n'est pas le diiode mais l'ion iodate.

Y a-t-il lieu de tenir compte de cette réaction de dismutation dans ce dosage ? Pourquoi rajoute-t-on de l'acide sulfurique avant le dosage par le thiosulfate ?

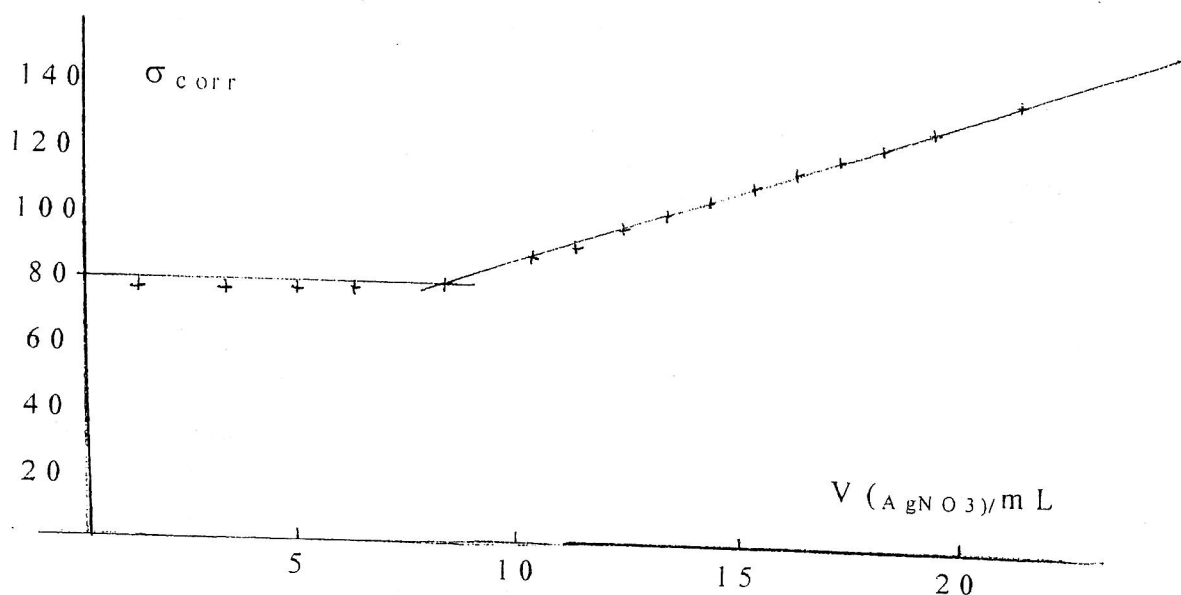
Électrochimie analytique

I- Un échantillon de 1.0 g de zinc métallique est dissous dans 50 ml de HCl 6 mol.L^{-1} , et dilué dans une fiole jaugée de 250 mL. On effectue la polarographie sur 25 mL de cette solution, après avoir ajouté quelques gouttes d'agent surfactant, et avoir éliminé l'oxygène par bullage d'azote.

Un polarogramme, enregistré de 0 à -1 V, indique $i_d = 32$ unités pour un $E_{1/2} = -0,65 \text{ V}$ (qui n'est pas le potentiel de demi-vague du zinc). 5 ml d'une solution de CdCl_2 $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ sont ajoutés directement dans la cuve polarographique contenant la solution de zinc; on obtient cette fois, pour la vague précédente, $i_d = 77.5$ unités. Quel est le pourcentage d'impureté de cadmium dans l'échantillon de zinc?

II- Le lait contient des sels minéraux à raison de 9 g.L^{-1} pour un lait de vache. La teneur usuelle en ions chlorure est de l'ordre de 1 à 2 g.L^{-1} . On cherche à calculer la concentration massique en ions chlorure dans un lait de vache entier. Ce titrage par peut être suivi par conductimétrie. En effet 25,0 mL de lait et les introduire dans une fiole jaugée et complétée 100,0 mL avec de l'eau distillée (S_1).

Dans un grand bécher, on introduit 10,0 mL de la solution (S_1) à laquelle on a ajouté environ 250 mL d'eau distillée. Ce mélange est titré, par conductimétrie, par une solution (S_2) de nitrate d'argent I de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats obtenus sont représentés par la courbe $\sigma = f(V_{\text{AgNO}_3})$ suivante :



ion	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Ag ⁺
Conductivité ionique molaire $\lambda^0 \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$	76,31.10 ⁻⁴	71,42.10 ⁻⁴	61,9.10 ⁻⁴
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	35,5	62,0	107,9

- 1) Deux additions d'eau ont été effectuées au cours de ce dosage: une dans la fiole, l'autre dans le bécher. Expliquer chacune de ces additions d'eau.
- 2) Donner l'équation de dosage et le nom de la réaction.
- 3) Donner la relation donnant le volume V_E à l'équivalence et donner sa valeur.
- 4) Expliciter les expressions de $\sigma = f(V_{\text{ajouté}})$, avant et après l'équivalence.
- 5) Interpréter les pentes de droites avant et après l'équivalence.
- 6) Ce lait est-il conforme aux normes usuelles ? justifier.